



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-166594

(43) 公開日 平成6年(1994)6月14日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

F I

C30B 29/04

V 7821-4G

31/22

7821-4G

H01L 21/265

8617-4M

H01L 21/265

A

審査請求 未請求 請求項の数13 (全9頁)

(21) 出願番号 特願平5-173554

(22) 出願日 平成5年(1993)6月7日

(31) 優先権主張番号 92/4113

(32) 優先日 1992年6月5日

(33) 優先権主張国 南アフリカ (Z A)

(71) 出願人 591012370

デ ビアス インダストリアル ダイアモ  
ンド デイビジョン (プロプライエタリ  
イ) リミテッド

南アフリカ国トランスバール, ヨハネスブ  
ルグ, セタ, コーナー アメシスト ス  
トリート アンド クラウンウッド ロー  
ド デビッド ハウス (番地なし)

(72) 発明者 ヨハン フランス プリンス

南アフリカ国トランスバール, ヨハネスブ  
ルグ, ノースクリップ エクステンション  
13, ポートランド プレース 8

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンドのドーピング

(57) 【要約】

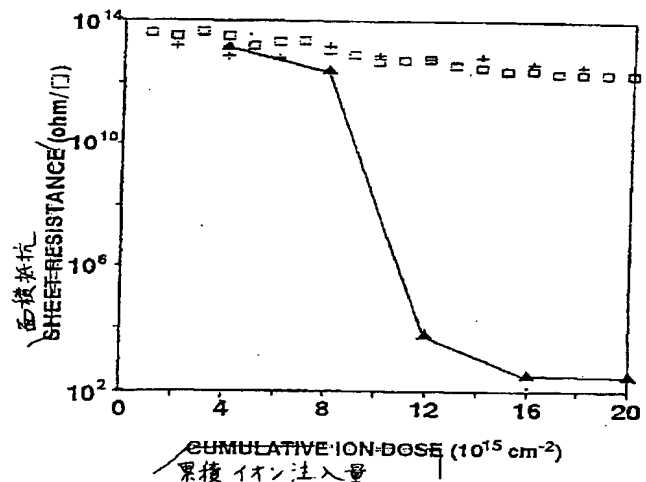
【目的】 高濃度のドーピング原子をもダイヤモンドの中に導入し、更に、ダイヤモンドの外表面から損傷深さまで均質な荒らされた層を形成する方法を提供すること。

【構成】 ドーピングされたダイヤモンドを製造する方法において、(a) 低温での少量イオン注入を使用しながら、ダイヤモンドの結晶格子内に空孔及び侵入型原子の形態で、点欠陥の荒らされた層を形成する工程と、

(b) 低温での少量イオン注入を使用しながら、該荒らされた層の中にドーピング原子を導入する工程と、

(c) 工程 (b) の生成物を急速にアニーリングして格子損傷を減らし、侵入型ドーピング原子を格子位置に拡散させる工程と、(d) 望ましい量のドーパ剤を有するドーピングされたダイヤモンドが製造されるまで、工程

(a) ~ (c) を繰り返す工程とを含む上記製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ドーピングされたダイヤモンドを製造する方法において、(a) 低温での少量イオン注入を使用しながら、ダイヤモンドの結晶格子内に空孔及び侵入型原子の形態で、点欠陥の荒らされた層を形成する工程と、(b) 低温での少量イオン注入を使用しながら、該荒らされた層の中にドーピング原子を導入する工程と、(c) 工程 (b) の生成物を急速にアニーリングして格子損傷を減らし、侵入型ドーピング原子を格子位置に拡散させる工程と、(d) 望ましい量のドーパ剤を有するドーピングされたダイヤモンドが製造されるまで、工程 (a) ~ (c) を繰り返す工程とを含む、上記製造方法。

【請求項 2】 工程 (a) での荒らされた層を形成するのに使用するイオンが炭素イオンである、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 前記ドーピング原子が、窒素、ホウ素、ヒ素及びリンから選ばれる、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 同一のイオンを、イオン注入工程 (a) 及び (b) に使用する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 5】 前記ドーピング原子がホウ素である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 6】 工程 (a) ~ (c) を少なくとも 5 回繰り返す、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 7】 工程 (a) 及び (b) のイオン注入を 0 ° C 未満の温度で行う、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 8】 工程 (a) 及び (b) のイオン注入を液体窒素の温度以下で行う、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 9】 工程 (c) の急速アニーリングのアニーリング温度が、500 ~ 1500 ° C の範囲である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 10】 前記アニーリング温度が 1000 ° C を越えず、しかもこの温度に 20 秒未満で達成させる、請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】 前記アニーリング温度が 1000 ° C を越え、しかもこの温度に 1 秒未満で達成させる、請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 12】 各々工程 (c) で一旦アニーリング温度に達する、アニーリングの総時間が 30 分を越えない、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 13】 各々イオン注入工程においてイオンエネルギーの変動幅を使用する、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はダイヤモンドのドーピン

グに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ホウ素、窒素、リン、ヒ素等の原子を用いたダイヤモンドのドーピングは周知である。文献に記載されているそのような方法の一つは、低温、すなわち液体窒素の温度でのイオン衝撃によって、ダイヤモンド内に荒らされた層 (damaged layer) を形成し、次いで同一又は同程度の低い温度で、その荒らされた層の中にドーピング原子を導入し、次いでその荒らされた層をアニーリングして侵入型ドーピング原子を格子位置まで拡散させ、格子損傷を減らすことである。そのアニーリングは急速なアニーリングでも良い。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明によると、ドーピングされたダイヤモンドを製造する方法は、(a) 低温での少量イオン注入 (ion implantation) を使用しながら、ダイヤモンドの結晶格子内に空孔及び侵入原子の形態で、点欠陥の荒らされた層を形成する工程と、(b) 低温での少量イオン注入を使用しながら、その荒らされた層の中にドーピング原子を導入する工程と、(c) 段階 (b) の生成物を急速にアニーリングして格子損傷を減らし、侵入型ドーピング原子を格子位置に拡散させる工程と、(d) 望ましい注入量のドーパ剤を有するドーピングされたダイヤモンドが製造されるまで、工程 (a) ~ (c) を繰り返す工程とを含む。

【0004】 本発明の方法は、ダイヤモンドの中にドーピング原子を導入するための、冷間注入と急速アニーリングとの複合した工程を含む。一般に、工程 (a) ~ (c) は数回、少なくとも 5 回以上繰り返す。それらの工程を繰り返す程度は、所要ドーピングの程度による。この方法を用いて、高濃度のドーピング原子をダイヤモンドの中に導入することが可能であり、しかもその濃度は従来技術を用いて達成できる濃度より高いことが分かった。例として、自然に存在する I Ib 型ダイヤモンドのホウ素濃度よりも高いホウ素濃度が可能である。

【0005】 そのダイヤモンド中の荒らされた層は、低温での少量イオン注入を使用することによって得られる。イオン注入には、適切なエネルギーのイオンでダイヤモンドに衝撃を加えることが含まれる。その注入量は、選定温度で空孔及び侵入の形態の点欠陥がその層の中に形成されるが、非晶質化は生じない程度である。そのダイヤモンドの基本的結晶構造は荒らされた層の中に残る。

【0006】 損傷を形成するイオン注入の生じる温度は低く、一般的には、点欠陥が適当な段階で確実に停止して拡散しないようになる程度に十分に低い。その温度は 0 ° C 未満であり、通常 0 ° C よりかなり低い。使用可能な典型的な温度は、およそ液体窒素の温度又はそれ以下である。

【0007】工程 (b) で用いる、低温での少量イオン注入に類似条件を使用する。

【0008】工程 (a) 及び (b) は同時に行うことができる。例えば、損傷 (damage) はダイヤモンドをドーピングするのに用いるイオンと同じイオンで形成することができる。例えば、もしダイヤモンドにホウ素イオンを打込むときは、イオン注入は好ましくは異なるエネルギーで、ホウ素イオンだけを使用して良い。ホウ素イオンはダイヤモンド中に荒らされた層を形成するだけでなく、荒らされた層にドーピング原子を供給もする。

【0009】イオン注入量は使用するイオンの種類とエネルギーとによって異なる。そのエネルギー及びイオンの原子質量が大きければ大きい程、イオン注入量は一般に小さくなる。

【0010】十分な損傷が行われて点欠陥及び侵入が形成されねばならないが、損傷によって荒らされた層の非晶質化が生じてはならない。

#### 炭素

炭素イオンを使用して工程 (a) の荒らされた層を形成しても良い。炭素イオンのエネルギーは  $\text{keV}$  から  $\text{MeV}$  に及ぶ。  $\text{keV}$  範囲のエネルギーの炭素イオンを使用すれば、連続する工程 (a) の各々では、非晶質化が生じることなく、わずかに  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の注入量によって望ましい損傷が達成されることが分かった。その程度の注入量の工程を経れば、ダイヤモンドが非晶質化する点までダイヤモンドを損傷することなく、  $2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  以上の炭素イオン総注入量を打込むことができる。単一の工程で処理すると、ダイヤモンドは炭素イオンの注入量  $5.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  で、不可逆的に損傷されること、すなわち非晶質化されることが分かった。

#### ホウ素

ホウ素を打込むときに使用できる注入量は、炭素イオンの打込みに適した量と類似している。ただし、わずかに多い注入量が許容できる。  $\text{keV}$  範囲のイオンエネルギーでは、  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の注入量が有効であることが分かった。

#### 窒素

この場合も、炭素イオンの打込みに適した注入量に類似した量を使用できる。ただし、窒素はわずかに重い原子であるので、各々注入量は少なくなり、典型的には  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  程度である。

【0011】本発明の方法を使用して、ヒ素、リン等の他のドーピング原子をもダイヤモンドに導入しても良い。

【0012】連続的な各々注入工程における注入量は変動してもよく、後続の各々急速なアニーリング工程でのアニーリング温度も変動してよい。

【0013】各々注入工程では、異なるエネルギーのイ

オンを使用することができる。このことによって、ダイヤモンドの外表面から損傷深さまで均質な荒らされた層が形成できるという効果が得られる。もし一種類のエネルギーのイオンしか使用されなければ、ダイヤモンド内部全体に存在し、かつダイヤモンドの外表面によって一方側で境界を成していない荒らされた層は、十分に高いエネルギーを受けることとなる。

【0014】荒らされた層の厚さ又は深さは、ダイヤモンドを荒らすのに使用するイオンの性質及びそのイオンのエネルギー等の種々の因子による。荒らされた層の厚さは、  $1 \mu\text{m}$  の何分の1から  $2, 3 \mu\text{m}$  以上まで様々である。

【0015】工程 (c) では、工程 (b) の生成物はアニーリングして格子損傷を減らして、侵入型ドーピング原子を格子位置の中に拡散させる。アニーリング温度が短時間で達成されるという意味で、アニーリングは急速である。アニーリング温度がどの程度急速に達成されるかは、選定したアニーリング温度及び荒らされた層の厚さ等の因子による。アニーリングは、好ましくは選定温度で、侵入物が荒らされた層の外部に移動するのが生じる平均時間以前に、その温度に到達する。アニーリング温度は典型的には  $500 \sim 1500^\circ\text{C}$  の範囲である。アニーリングは、ダイヤモンドの黒鉛化を防止する雰囲気中で生じる。そういう雰囲気中の例は、還元雰囲気、不活性雰囲気 (例えば、アルゴン雰囲気) 、及び真空である。この範囲の低い部分、すなわち  $1000^\circ\text{C}$  を越えない温度での、各々工程 (c) のアニーリング温度に到達する加熱時間は、通常  $2, 3$  秒  $\sim 20$  秒である。その範囲の高い部分、すなわち  $1000^\circ\text{C}$  を越える温度での、各々工程 (c) のアニーリング温度に到達する加熱時間は、通常  $1$  秒未満である。各々工程 (c) で一旦アニーリング温度に達する、アニーリングの総時間は、典型的には各々工程で  $30$  分を越えない。

#### 【0016】

【実施例】本発明の方法の効果を実験的に証明した。これらの実験では、方形の高純度  $\text{IIa}$  型ダイヤモンドの固まりを使用した。それらのダイヤモンドの厚さは  $2.5 \sim 0.8 \text{ mm}$  と様々であったが、それらには全て  $8 \times 3.7 \text{ mm}$  の面があった。液体窒素の目標温度で、各々ダイヤモンドの上に注入面積  $7 \times 3 \text{ mm}$  を画定する黒鉛マスクの中を通して、注入を行った。最初の注入工程のために固定する前に、各々ダイヤモンドを注意深く磨いて新しい (virgin) 表面を出し、次いで、硫酸、硝酸及び過塩素酸の沸騰寸前の溶液で  $60$  分間煮沸し、次いで蒸留水で洗浄した。各々後続の注入工程の前に、前記の洗浄操作を繰り返した。バリアン/エクストリオン (Varian/Extrion) 型イオン注入機で注入した後、装置の保持具を取り外して、液体窒素を含む浴の中に入れた。次いで、ダイヤモンドを液体窒素のもとで取り外し、もう一つの、液体窒素の入ったより浅

いジュワーに移した。

【0017】高周波 (RF) コイルの補助器具を用いて黒鉛ルツボを所要温度まで予熱した後、ピンセットを用いて、ダイヤモンド・ターゲットをジュワーから取り出し、樋に沿ってそのルツボの中へ送り出し、表を下にして注入した。このようにして、選定温度まで急速に加熱することができ、前もって選んだ時間維持した。そのルツボには、アニーリングの間ずっと、超高圧のアルゴンで絶えず流し込んだ。アニーリングの後、各々ダイヤモンドを酸で煮沸して清浄化し、次いで蒸留水で洗浄した。

【0018】特別に設計して造った炉で抵抗測定を行った。その炉自体、蓋によって孔 (hole) 及びフィードスルー (feed through) を取り除いたファラデー箱になっていた。接触調整の後、接触子としても役立つ2つの固定クランプの間の炉の内側にダイヤモンドを安定的に取り付けることができた。小さい I I a 型ダイヤモンドの中にクロメルアルメル熱電対の先端を埋め込み、その熱電対で温度をモニターした。その熱電対は、注入しないダイヤモンド面とクランプの一つの底部との間に取り付けた。次に、炉全体は、底板の中に取り付けた適当なフィードスルーを有するガラス鐘 (bell jar) の中に置いた。次いで、ゼオライト・フィルターを有する回転ポンプを使用しながら、炉の空気を抜いて油の逆流を抑制した。電流、電圧及びこのような

抵抗は、カイスレー (Keithley) モデル 617 のプログラム化可能なエレクトロメータを用いて測定した。エレクトロメータ、熱電対、及び炉加熱の制御装置は全て、IBM-互換性パーソナル・コンピュータと接続し、自動データ収集を可能にした。

【0019】炭素原子だけの打込みか、ホウ素イオンだけの打込みによって、層が生成した。各々注入工程では、異なるエネルギーでイオンを打込み、注入原子と放射線障害の混合物を得た。 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の炭素イオンの注入工程に使用した、エネルギー及び注入量を表1に示す。TRIM89 [J. F. チーグラー (Ziegler), J. P. ビアザック (Biersack) 及び U. リットマーク (Littmark): 「固体中のイオンの停止と範囲」 (ベルガモン・プレス, ニューヨーク, 1985)] のシミュレーションにより、表1に示す注入で生成するのと同じ損傷分布を与えるために、これらのパラメータを選定した。55 eV の転位 (displacement) エネルギーを想定すると、イオン1個当り形成される空孔の平均数は、炭素を注入すれば、138になる。

【0020】

【表1】総注入量  $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の炭素イオンを打込んだ層を形成するのに使用した、イオンエネルギー及び注入量。

イオン	エネルギー (keV)	注入量 ( $\text{cm}^{-2}$ )	空孔 ( $\text{cm}^{-2}$ )
炭素	150	$4.0 \times 10^{14}$	$6.19 \times 10^{16}$
	120	$2.6 \times 10^{14}$	$3.77 \times 10^{16}$
	80	$2.2 \times 10^{14}$	$2.66 \times 10^{16}$
	50	$1.2 \times 10^{14}$	$1.18 \times 10^{16}$
	合計	$1.0 \times 10^{15}$	$1.38 \times 10^{17}$

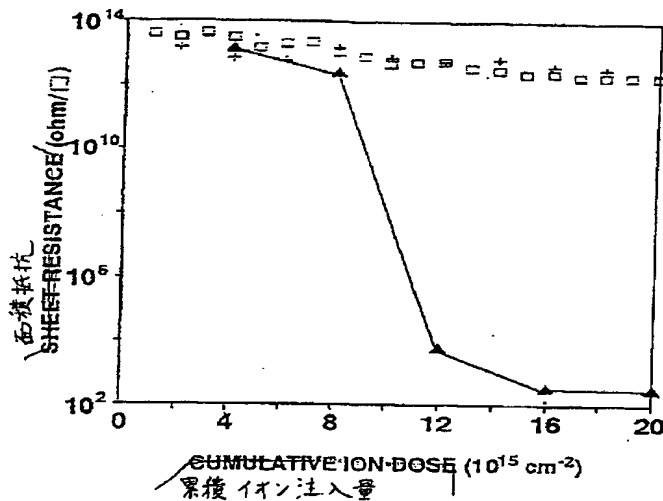
【0021】多量イオン注入に比べて、多数回の少量イオン注入を使用する効果は、図1のグラフから明瞭に理解できる。図1は、炭素イオンを注入したダイヤモンドにおける、累積イオン注入量に対する面積抵抗のグラフである。四角形 (□) のプロットは、多数回の少量イオン注入のプロットであり、各々注入の後、650°Cまでの急速なアニーリングを行った。このアニーリング温度には10秒未満で達し、各々アニーリング工程では30分間この温度を保持した。各々イオン注入工程の注入量は  $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  であった。全体で20の工程があった。イオン注入のアニーリングが順序だっているにもかかわらず、ダイヤモンドの構造と格子が無傷のままであることを示す面積抵抗がほんのわずかに低下し

たことが分かる。これは、三角形 (△) のプロットに従う多量イオン注入と対比すべきである。この実施例における各々イオン注入量は  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  であった。 $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  と  $12 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  との間の累積イオン注入量において、アニーリング時に、黒鉛の形成に通じるダイヤモンドの実質的な非晶質化を示す、打込まれた層の黒色化を伴う、面積抵抗の鋭い降下が存在する。

【0022】本発明の方法による、このアニーリング温度で、非補償アクセプタ (acceptor) の密度が連続的に増大するかどうかを調べるために、 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  のホウ素注入量の工程を使用する注入を、上記のようなダイヤモンドの上に行い、更に異なるエネ

ルギーについて行い、炭素の荒らされた層に類似した大きさの荒らされた層を得た。各々注入工程の次に、1200°Cまで温度の急速なアニーリングを行い、5分間続けた。1秒未満でこのアニーリング温度に達した。各々アニーリング工程の後、温度の関数として抵抗を測定した。最初の4つの工程の結果を図2に示す。各々冷間注入／急速アニーリングの工程の後の、抵抗の降下は著しく、しかもダイヤモンド中のホウ素ドーピング濃度の増大だけに帰することができる。第1工程から第2工程までの室温での抵抗は、大きさが3桁以上降下し、約0.37 eVの活性エネルギーを示す領域は、より高い温度の方へ移動した。更に、1.8と2.4の因子による抵抗の降下が、第3工程及び第4工程で記録された。

【図1】



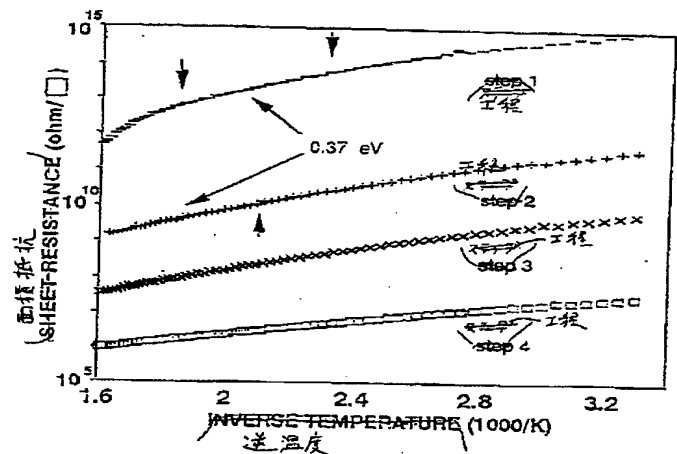
$T^{-1/4}$  の関数として抵抗の曲線をプロットすることによって、後者の工程の後のデータが直線的になる。これは変動範囲が伝導性の変動を示す。これらの非常に高レベルのドーピングが達成されたにもかかわらず、ダイヤモンドの色はほとんど変化しなかった。実際、類似の注入しなかった I I a 型ダイヤモンドと比較したとき、透明度はむしろ改善されたように思えた。ダイヤモンドの透明度によって、そのダイヤモンドが I I a 型ダイヤモンドの特性のままであることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の様相を説明するグラフである。

【図2】本発明の様相を説明するグラフである。

【図2】



#### 【手続補正書】

【提出日】平成5年9月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】ダイヤモンドのドーピング

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ドーピングされたダイヤモンドを製造する方法において、(a) 低温での少量イオン注入を使用しながら、ダイヤモンドの結晶格子内に空孔及び侵入型原子の形態で、点欠陥の荒らされた層を形成する工程と、(b) 低温での少量イオン注入を使用しながら、該荒らされた層の中にドーピング原子を導入する工程

と、(c) 工程(b)の生成物を急速にアニーリングして格子損傷を減らし、侵入型ドーピング原子を格子位置に拡散させる工程と、(d) 望ましい量のドーパ剤を有するドーピングされたダイヤモンドが製造されるまで、工程(a)～(c)を繰り返す工程とを含む、上記製造方法。

【請求項2】 工程(a)での荒らされた層を形成するのに使用するイオンが炭素イオンである、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 前記ドーピング原子が、窒素、ホウ素、ヒ素及びリンから選ばれる、請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項4】 同一のイオンを、イオン注入工程(a)及び(b)に使用する、請求項1に記載の製造方法。

【請求項5】 前記ドーピング原子がホウ素である、請

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 6】 工程 (a) ~ (c) を少なくとも 5 回繰り返す、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 7】 工程 (a) 及び (b) のイオン注入を 0 ° C 未満の温度で行う、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 8】 工程 (a) 及び (b) のイオン注入を液体窒素の温度以下で行う、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 9】 工程 (c) の急速アニーリングのアニーリング温度が、500 ~ 1500 ° C の範囲である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 10】 前記アニーリング温度が 1000 ° C を越えず、しかもこの温度に 20 秒未満で達成させる、請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】 前記アニーリング温度が 1000 ° C を越え、しかもこの温度に 1 秒未満で達成させる、請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 12】 各々工程 (c) で一旦アニーリング温度に達する、アニーリングの総時間が 30 分を越えない、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 13】 各々イオン注入工程においてイオンエネルギーの変動幅を使用する、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はダイヤモンドのドーピングに関する。

【0002】

【従来の技術】 ホウ素、窒素、リン、ヒ素等の原子を用いたダイヤモンドのドーピングは周知である。文献に記載されているそのような方法の一つは、低温、すなわち液体窒素の温度でのイオン衝撃によって、ダイヤモンド内に荒らされた層 (damaged layer) を形成し、次いで同一又は同程度の低い温度で、その荒らされた層の中にドーピング原子を導入し、次いでその荒らされた層をアニーリングして侵入型ドーピング原子を格子位置まで拡散させ、格子損傷を減らすことである。そのアニーリングは急速なアニーリングでも良い。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明によると、ドーピングされたダイヤモンドを製造する方法は、(a) 低温での少量イオン注入 (ion implantation) を使用しながら、ダイヤモンドの結晶格子内に空孔及び侵入原子の形態で、点欠陥の荒らされた層を形成する工程と (b) 低温での少量イオン注入を使用しながら、その荒らされた層の中にドーピング原子を導入する工程と、(c) 段階 (b) の生成物を急速にアニーリングして格子損傷を減らし、侵入型ドーピング原子を

格子位置に拡散させる工程と、(d) 望ましい注入量のドーピング剤を有するドーピングされたダイヤモンドが製造されるまで、工程 (a) ~ (c) を繰り返す工程とを含む。

【0004】 本発明の方法は、ダイヤモンドの中にドーピング原子を導入するための、冷間注入と急速アニーリングとの複合した工程を含む。一般に、工程 (a) ~ (c) は数回、少なくとも 5 回以上繰り返す。それらの工程を繰り返す程度は、所要ドーピングの程度による。この方法を用いて、高濃度のドーピング原子をダイヤモンドの中に導入することが可能であり、しかもその濃度は従来技術を用いて達成できる濃度より高いことが分かった。例として、自然に存在する I I b 型ダイヤモンドのホウ素濃度よりも高いホウ素濃度が可能である。

【0005】 そのダイヤモンド中の荒らされた層は、低温での少量イオン注入を使用することによって得られる。イオン注入には、適切なエネルギーのイオンでダイヤモンドに衝撃を加えることが含まれる。その注入量は、選定温度で空孔及び侵入の形態の点欠陥がその層の中に形成されるが、非晶質化は生じない程度である。そのダイヤモンドの基本的結晶構造は荒らされた層の中に残る。

【0006】 損傷を形成するイオン注入の生じる温度は低く、一般的には、点欠陥が適当な段階で確実に停止して拡散しないようになる程度に十分に低い。その温度は 0 ° C 未満であり、通常 0 ° C よりかなり低い。使用可能な典型的な温度は、およそ液体窒素の温度又はそれ以下である。

【0007】 工程 (b) で用いる、低温での少量イオン注入に類似条件を使用する。

【0008】 工程 (a) 及び (b) は同時に行うことができる。例えば、損傷 (damage) はダイヤモンドをドーピングするのに用いるイオンと同じイオンで形成することができる。例えば、もしダイヤモンドにホウ素イオンを打込むときは、イオン注入は好ましくは異なるエネルギーで、ホウ素イオンだけを使用して良い。ホウ素イオンはダイヤモンド中に荒らされた層を形成するだけでなく、荒らされた層にドーピング原子を供給もする。

【0009】 イオン注入量は使用するイオンの種類とエネルギーとによって異なる。そのエネルギー及びイオンの原子質量が大きければ大きい程、イオン注入量は一般に小さくなる。

【0010】 十分な損傷が行われて点欠陥及び侵入が形成されねばならないが、損傷によって荒らされた層の非晶質化が生じてはならない。

炭素

炭素イオンを使用して工程 (a) の荒らされた層を形成しても良い。炭素イオンのエネルギーは k e V から M e V に及ぶ。k e V 範囲のエネルギーの炭素イオンを使用

すれば、連続する工程 (a) の各々では、非晶質化が生じることなく、わずかに  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の注入量によって望ましい損傷が達成されることが分かった。その程度の注入量の工程を経れば、ダイヤモンドが非晶質化する点までダイヤモンドを損傷することなく、 $20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  以上の炭素イオン総注入量を打込むことができる。単一の工程で処理すると、ダイヤモンドは炭素イオンの注入量  $5.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  で、不可逆的に損傷されることが、すなわち非晶質化されることが分かった。

#### ホウ素

ホウ素を打込むときに使用できる注入量は、炭素イオンの打込みに適した量と類似している。ただし、わずかに多い注入量が許容できる。keV 範囲のイオンエネルギーでは、 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の注入量が有効であることが分かった。

#### 窒素

この場合も、炭素イオンの打込みに適した注入量に類似した量を使用できる。ただし、窒素はわずかに重い原子であるので、各々注入量は少なくなり、典型的には  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  程度である。

【0011】本発明の方法を使用して、ヒ素、リン等の他のドーピング原子をもダイヤモンドに導入しても良い。

【0012】連続的な各々注入工程における注入量は変動してもよく、後続の各々急速なアニーリング工程でのアニーリング温度も変動してよい。

【0013】各々注入工程では、異なるエネルギーのイオンを使用することができる。このことによって、ダイヤモンドの外表面から損傷深さまで均質な荒らされた層が形成できるという効果が得られる。もし一種類のエネルギーのイオンしか使用されなければ、ダイヤモンド内部全体に存在し、かつダイヤモンドの外表面によって一方側で境界を成していない荒らされた層は、十分に高いエネルギーを受けることとなる。

【0014】荒らされた層の厚さ又は深さは、ダイヤモンドを荒らすのに使用するイオンの性質及びそのイオンのエネルギー等の種々の因子による。荒らされた層の厚さは、 $1 \mu\text{m}$  の何分の 1 から  $2, 3 \mu\text{m}$  以上まで様々である。

【0015】工程 (c) では、工程 (b) の生成物はアニーリングして格子損傷を減らして、侵入型ドーピング原子を格子位置の中に拡散させる。アニーリング温度が短時間で達成されるという意味で、アニーリングは急速である。アニーリング温度がどの程度急速に達成されるかは、選定したアニーリング温度及び荒らされた層の厚さ等の因子による。アニーリングは、好ましくは選定温度で、侵入物が荒らされた層の外部に移動するのが生じる平均時間以前に、その温度に到達する。アニーリング温度は典型的には  $500 \sim 1500^\circ \text{C}$  の範囲である。

アニーリングは、ダイヤモンドの黒鉛化を防止する雰囲気で生じる。そういう雰囲気の例は、還元雰囲気、不活性雰囲気 (例えば、アルゴン雰囲気)、及び真空である。この範囲の低い部分、すなわち  $1000^\circ \text{C}$  を越えない温度での、各々工程 (c) のアニーリング温度に到達する加熱時間は、通常  $2, 3 \text{ 秒} \sim 20 \text{ 秒}$  である。その範囲の高い部分、すなわち  $1000^\circ \text{C}$  を越える温度での、各々工程 (c) のアニーリング温度に到達する加熱時間は、通常  $1 \text{ 秒未満}$  である。各々工程 (c) で一旦アニーリング温度に達する、アニーリングの総時間は、典型的には各々工程で  $30 \text{ 分}$  を越えない。

#### 【0016】

【実施例】本発明の方法の効果を実験的に証明した。これらの実験では、方形の高純度 I I a 型ダイヤモンドの固まりを使用した。それらのダイヤモンドの厚さは  $2.5 \sim 0.8 \text{ mm}$  と様々であったが、それらには全て  $8 \times 3.7 \text{ mm}$  の面があった。液体窒素の目標温度で、各々ダイヤモンドの上に注入面積  $7 \times 3 \text{ mm}$  を画定する黒鉛マスクの中を通して、注入を行った。最初の注入工程のために固定する前に、各々ダイヤモンドを注意深く磨いて新しい (V i r g i n) 表面を出し、次いで、硫酸、硝酸及び過塩素酸の沸騰寸前の溶液で  $60 \text{ 分間}$  煮沸し、次いで蒸留水で洗浄した。各々後続の注入工程の前に、前記の洗浄操作を繰り返した。バリアン/エクストリオン (V a r i a n / E x t r i o n) 型イオン注入機で注入した後、装置の保持具を取り外して、液体窒素を含む浴の中に入れた。次いで、ダイヤモンドを液体窒素のもとで取り外し、もう一つの、液体窒素の入ったより浅いジュワーに移した。

【0017】高周波 (R F) コイルの補助器具を用いて黒鉛ルツボを所要温度まで予熱した後、ピンセットを用いて、ダイヤモンド・ターゲットをジュワーから取り出し、樋に沿ってそのルツボの中へ送り出し、表を下にして注入した。このようにして、選定温度まで急速に加熱することができ、前もって選んだ時間維持した。そのルツボには、アニーリングの間ずっと、超高圧のアルゴンで絶えず流し込んだ。アニーリングの後、各々ダイヤモンドを酸で煮沸して清浄化し、次いで蒸留水で洗浄した。

【0018】特別に設計して造った炉で抵抗測定を行った。その炉自体、蓋によって孔 (h o l e) 及びフィードスルー (f e e d t h r o u g h) を取り除いたファラデー箱になっていた。接触調整の後、接触子としても役立つ 2 つの固定クランプの間の炉の内側にダイヤモンドを安定的に取り付けることができた。小さい I I a 型ダイヤモンドの中にクロメルアルメル熱電対の先端を埋め込み、その熱電対で温度をモニターした。その熱電対は、注入しないダイヤモンド面とクランプの一つの底部との間に取り付けた。次に、炉全体は、底板の中に取り付けた適当なフィードスルーを有するガラス鐘 (b e l

l jar)の中に置いた。次いで、ゼオライト・フィルターを有する回転ポンプを使用しながら、炉の空気を抜いて油の逆流を抑制した。電流、電圧及びこのような抵抗は、カイスレー (Keithley) モデル617のプログラム化可能なエレクトロメータを用いて測定した。エレクトロメータ、熱電対、及び炉加熱の制御装置は全て、IBM-互換性パーソナル・コンピュータと接続し、自動データ収集を可能にした。

【0019】炭素原子だけの打込みか、ホウ素イオンだけの打込みによって、層が生成した。各々注入工程では、異なるエネルギーでイオンを打込み、注入原子と放射線障害の混合物を得た。 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の炭素イオンの注入工程に使用した、エネルギー及び注入量を

総注入量  $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の炭素イオンを打込んだ層を形成するのに使用

した、イオンエネルギー及び注入量。

イオン	エネルギー (keV)	注入量 ( $\text{cm}^{-2}$ )	空孔 ( $\text{cm}^{-2}$ )
炭素	150	$4.0 \times 10^{14}$	$6.19 \times 10^{16}$
	120	$2.6 \times 10^{14}$	$3.77 \times 10^{16}$
	80	$2.2 \times 10^{14}$	$2.66 \times 10^{16}$
	50	$1.2 \times 10^{14}$	$1.18 \times 10^{16}$
	合計	$1.0 \times 10^{15}$	$1.38 \times 10^{17}$

【0021】多量イオン注入に比べて、多数回の少量イオン注入を使用する効果は、図1のグラフから明瞭に理解できる。図1は、炭素イオンを注入したダイヤモンドにおける、累積イオン注入量に対する面積抵抗のグラフである。四角形 (□) のプロットは、多数回の少量イオン注入のプロットであり、各々注入の後、6500°Cまでの急速なアニーリングを行った。このアニーリング温度には10秒未満で達し、各々アニーリング工程では30分間この温度を保持した。各々イオン注入工程の注入量は  $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  であった。全体で20の工程があった。イオン注入のアニーリングが順序だっているにもかかわらず、ダイヤモンドの構造と格子が無傷のままであることを示す面積抵抗がほんのわずかに降下したことが分かる。これは、三角形 (△) のプロットに従う多量イオン注入と対比すべきである。この実施例における各々イオン注入量は  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  であった。 $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  と  $12 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  との間の累積イオン注入量において、アニーリング時に、

表1に示す。TRIM89 [J. F. チーグラー (Ziegler), J. P. ビアザック (Biersack) 及びU. リットマーク (Littmark): 「固体中のイオンの停止と範囲」 (ペルガモン・プレス, ニューヨーク, 1985)] のシミュレーションにより、表1に示す注入で生成するのと同じ損傷分布を与えるために、これらのパラメータを選定した。55 eVの転位 (displacement) エネルギーを想定すると、イオン1個当たり形成される空孔の平均数は、炭素を注入すれば、138になる。

【0020】

【表1】

黒鉛の形成に通じるダイヤモンドの実質的な非晶質化を示す、打込まれた層の黒色化を伴う、面積抵抗の鋭い降下が存在する。

【0022】本発明の方法による、このアニーリング温度で、非補償アクセプタ (acceptor) の密度が連続的に増大するかどうかを調べるために、 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  のホウ素注入量の工程を使用する注入を、上記のようなダイヤモンドの上に行い、更に異なるエネルギーについて行い、炭素の荒らされた層に類似した大きさの荒らされた層を得た。各々注入工程の次に、1200°Cまで温度の急速なアニーリングを行い、5分間続けた。1秒未満でこのアニーリング温度に達した。各々アニーリング工程の後、温度の関数として抵抗を測定した。最初の4つの工程の結果を図2に示す。各々冷間注入/急速アニーリングの工程の後の、抵抗の降下は著しく、しかもダイヤモンド中のホウ素ドーピング濃度の増大だけに帰することができる。第1工程から第2工程までの室温での抵抗は、大きさが3桁以上降下し、約



0.37 eVの活性エネルギーを示す領域は、より高い温度の方へ移動した。更に、1.8と2.4の因子による抵抗の降下が、第3工程及び第4工程で記録された。 $T^{-1/4}$ の関数として抵抗の曲線をプロットすることによって、後者の工程の後のデータが直線的になる。これは変動範囲が伝導性の変動を示す。これらの非常に高レベルのドーピングが達成されたにもかかわらず、ダイヤモンドの色はほとんど変化しなかった。実際、類似の注

入しなかったIIa型ダイヤモンドと比較したとき、透明度はむしろ改善されたように思えた。ダイヤモンドの透明度によって、そのダイヤモンドがIIa型ダイヤモンドの特性のままであることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の様相を説明するグラフである。

【図2】本発明の様相を説明するグラフである。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-166594

(43)Date of publication of application : 14.06.1994

(51)Int.Cl.

C30B 29/04  
C30B 31/22  
H01L 21/265

(21)Application number : 05-173554

(71)Applicant : DE BEERS IND DIAMOND DIV LTD

(22)Date of filing : 07.06.1993

(72)Inventor : PRINS JOHAN FRANS

(30)Priority

Priority number : 92 4113    Priority date : 05.06.1992    Priority country : ZA

(54) DIAMOND DOPING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for introducing a high concn. of dopant atoms into diamond and further forming a layer homogeneously roughened down to the damage depth from the outside surface of the diamond.

CONSTITUTION: The process for producing the doped diamond includes (a) a stage for forming the roughened layer of a point defect in the form of hole and infiltration type atoms within the crystal lattice of the diamond while using a small amt. of ion implantation at a low temp., (b) a stage for introducing the dopant atoms into the roughened layer while using the small amt. of ion implantation at a low temp., (c) a stage for diffusing the infiltration type dopant atoms into the lattice position by rapidly annealing the product of the stage (b) to decrease the lattice damage thereof and (d) a stage of repeating the stages (a) to (c) until the doped diamond having a desired amt. of the dopants is produced.